

Am

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **11345607 A**(43)Date of publication of application: **14.12.99**

(51)Int. Cl. **H01M 4/02**  
**H01M 4/62**  
**H01M 10/40**

(21)Application number: **10154654**(22)Date of filing: **03.06.98**(71)Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC**

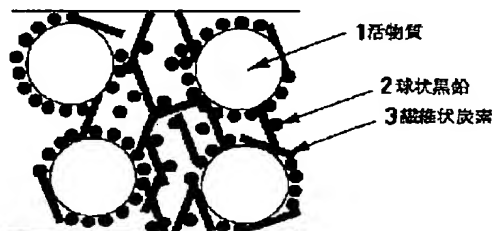
(72)Inventor: **OKUDA NARUAKI  
NAKANO HIDEYUKI  
UKYO YOSHIO**

(54)**POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM  
SECONDARY BATTERY**

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode, which does not prevent diffusion of a lithium ion and has low electrical resistance.

**SOLUTION:** A positive electrode for a lithium secondary battery comprises a positive active material 1, a conductive body and a bonding agent. The conductive body is structured having both spherical graphite 2 and fibrous carbon 3 as main ingredient. A surface of the positive active material 1 is covered mainly by the spherical graphite 2 so that electrical resistance on the surface thereof is reduced. A conductive pass among the positive active material 1 is provided mainly by the fibrous carbon 3 so that resistivity of the positive electrode is reduced.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-345607

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 M 4/02  
4/62  
10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 4/02 C  
4/62 Z  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-154654

(22)出願日 平成10年(1998)6月3日

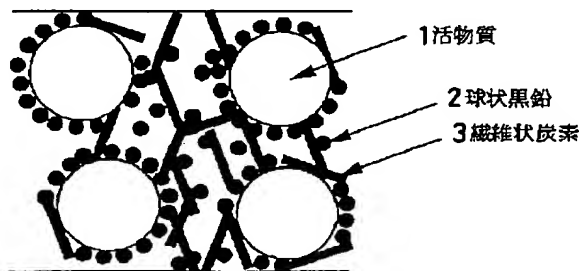
(71)出願人 000003609  
株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1  
(72)発明者 奥田 匠昭  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 中野 秀之  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 右京 良雄  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極

(57)【要約】

【課題】リチウムイオンの拡散を妨げず、電気抵抗が低いリチウム二次電池用正極を提供する。

【解決手段】正極活物質と、導電材および結合材とを有するリチウム二次電池用正極であって、その導電材は、球状黒鉛と繊維状炭素の両者を主成分として構成されている。正極活物質表面の電気抵抗は主に球状黒鉛に覆われることにより低下し、正極活物質間の導電パスは主に繊維状炭素によって達成され、正極の比抵抗が低くなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極活物質と、導電材および結合材を有するリチウム二次電池用正極であって、前記導電材は、球状黒鉛と繊維状炭素の両者を主成分として構成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の正極に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池用の正極材は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等がその活物質として用いられるが、これらは電気抵抗が非常に高い。これを解決する手法として、シート状正極の導電材に鱗片状黒鉛などを添加して電気抵抗を低下させている。また、鱗片状黒鉛のみを添加した場合には電極の膨張収縮が大きいことに起因して、サイクル劣化が大きくなることがある。そのため、鱗片状黒鉛のみでなく繊維状炭素も添加して膨張収縮を抑制し、サイクル特性を向上させる試みがなされている（特開平9-27344号公報）。

【0003】従来のリチウムイオン二次電池は、用途が主にノート型パソコンや携帯電話であるために、開発が高エネルギー密度化およびサイクル劣化の抑制に注力されており、高出力についてはあまり重要視されていない。しかし、用途を電気自動車用とした場合には、高エネルギー密度化およびサイクル劣化の抑制のみならず、負荷特性の向上およびパワー密度の向上も重要となる。

【0004】しかし、上記の従来技術にあるように、正極用の導電材に鱗片状黒鉛と繊維状炭素の両者を添加した場合には、正極シート電極内において鱗片状黒鉛が集電体と平行に配向し、リチウムイオンの拡散を妨げるため、負荷特性の向上およびパワー密度の向上が期待できない。そこで、少量の導電材添加で、リチウムイオンの拡散を妨げず、かつ電気抵抗が低くなる正極が必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、リチウムイオンの拡散を妨げず、かつ電気抵抗が低くなる正極シートが形成できる正極を開発することとする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用正極は、正極活物質と、導電材および結合材を有するリチウム二次電池用正極であって、前記導電材は、球状黒鉛と繊維状炭素の両者を主成分として構成されていることを特徴とする。

【0007】本発明のリチウム二次電池の正極を構成する導電材は、球状黒鉛と繊維状炭素の両者で形成されている。前記球状黒鉛と繊維状炭素の両者を用いて正極活

物質の表面に導電層を形成すると図5に示すように、活物質の表面に球状黒鉛が集まり活物質間の導通性を繊維状炭素が担うとともに、導電材中でのリチウムイオンの拡散性が容易となる空隙を形成することが可能となる。このようなリチウムイオンの拡散性の向上は、従来の鱗片状黒鉛を使用した場合には認められなかった効果である。

【0008】このような構成により電気抵抗が著しく小さな正極を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の正極を構成する導電材である球状黒鉛と繊維状炭素の重量割合は、20:80~80:20の範囲であることが望ましい。この範囲であると正極の比抵抗を著しく小さくすることができる。本発明の正極は、活物質、結着材および導電材からなり、正極合材中の重量割合が、活物質70~90重量%、結着材5~20重量%、導電材5~20重量%であることが好ましい。正極中の各組成割合が前記範囲内である場合に、良好な正極電極シートが形成できる。

【0010】前記正極に含有される球状黒鉛は、その平均粒径が正極活物質の平均粒径の1/500~1/20程度で、かつ繊維状炭素の平均長さが球状黒鉛の径の5~100倍程度でかつ正極活物質の平均粒径の1/10~1倍程度であることが望ましい。球状黒鉛の平均粒径と繊維状炭素の長さを、上記の範囲とすることで、本発明の好ましい効果が得られる。

【0011】導電材として使用する前記球状黒鉛および前記繊維状炭素は、形状が上記の範囲内である市販のものが利用できる。上記で特定素材を使用することで、リチウムイオンの拡散を妨げず、かつ電気抵抗が低くなる正極シートが形成でき、電極の膨張収縮を抑制し、サイクル特性を向上させたリチウム二次電池が形成できる正極電極用導電材が得られる。

【0012】また、正極はその密度が1.6g/cm<sup>3</sup>~2.5g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。

【0013】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。本実施例では、正極活物質に平均粒径が25μmの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末を用い、球状黒鉛に二次粒子の平均粒径が0.5μm（25nmの一次粒径の凝集体）の球状黒鉛（東海カーボン製TB#5500）および平均径がφ0.2μmで、平均長さが15μmの繊維状炭素（昭和電工製VGCf）を用いた。また、結着剤には、ポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0014】正極活物質に球状黒鉛を4~15重量%配合して混合した粉体を300kg/cm<sup>2</sup>の圧力でベレット化し、その比抵抗を測定した。また、正極活物質に繊維状炭素を3~7重量%配合した粉末を300kg/cm<sup>2</sup>の圧力でベレット化し、その比抵抗を測定した。さらに、正極活物質に球状黒鉛と繊維状炭素をそれぞれ

10

20

30

40

50

2～3、5重量%ずつ、計4～7重量%配合して混合した粉末を300kg/cm<sup>2</sup>の圧力でペレット化し、その比抵抗を測定した。

【0015】その結果、混合粉体の比抵抗は、図1のグラフに示すように正極活物質中の導電材量が等しい場合、球状黒鉛と繊維状炭素の両者を配合した場合の方が、それぞれの導電材を単独で添加した場合よりも低くなることが分かった。次に、正極活物質に対して導電材量を7重量%に固定して、球状黒鉛と繊維状炭素との比率を100:0重量%～0:100重量%まで変化させた混合粉体を300kg/cm<sup>2</sup>の圧力でペレット化し、その比抵抗を測定した。その結果、図2のグラフに示す。このグラフより、球状黒鉛と繊維状炭素との比率が20:80～80:20の範囲の場合に、それぞれの導電材を単独で添加した場合よりも、比抵抗値が低くなることが分かった。

【0016】上記のように、球状黒鉛と繊維状炭素をブレンドした場合の正極活物質との混合粉体の比抵抗が、それぞれの導電材を単独で同重量添加した場合よりも低くなるのは以下のメカニズムで説明できる。まず、正極活物質に活物質よりも平均粒径が小さい球状黒鉛のみを添加した場合は、図3に示すように正極活物質1の周囲に球状黒鉛2が配置し、正極活物質の電気抵抗を低下させることともに、正極活物質1と正極活物質1との間にも配置しそれらがつながることによって導電パスを形成し、混合体全体の比抵抗を低下させる。しかし、導電材が小径の球状であるために正極活物質と正極活物質との間に配置した導電材がチェーン状の導電パスを形成しにくく、比抵抗を電池の実用レベル以下にするためには、導電材の添加率をかなり増大させる必要がある。

【0017】次に、正極活物質1に上記球状黒鉛の平均粒径よりも平均長さが長い繊維状炭素3のみを添加した場合は、図4に示すように正極活物質1と正極活物質1との間に配置した繊維状炭素3がその形状効果により球状黒鉛2の場合よりも効率的に導電パスを形成するが、繊維状であるために正極活物質1の表面を覆うようには配置しにくく、正極活物質表面の電気抵抗を低下させて、混合物全体の比抵抗を電池の実用レベル以下にするためには、導電材の添加率をやはりかなり増大させる必要がある。

【0018】これらに対して、正極活物質1に上記の球状黒鉛2と繊維状炭素3をともに添加した場合は、図5に示すように正極活物質1表面の電気抵抗は主に球状黒鉛2によって低下し、正極活物質1と正極活物質1との間の導電パスは主に繊維状炭素3によって形成される。すなわち、球状黒鉛2は正極活物質1の表面を覆うように配置して正極表面の電気抵抗を低下させるのに効果的で、繊維状炭素3は正極活物質1と正極活物質1との間に配置して正極物質間の導電パスを形成するのに効果的である。このために、球状黒鉛2と繊維状炭素3をブレ

ンドした場合の正極活物質との混合粉体の比抵抗がそれぞれの導電材を単独で同重量添加した場合よりも低くなることになる。したがって、球状黒鉛粒径は正極活物質に比して小径であり、繊維状炭素の長さは球状黒鉛に比して長いことが必要であるといえる。

【0019】したがって、上記の比抵抗低減のメカニズムから球状黒鉛の平均粒径は正極活物質の平均粒径の1/500～1/200倍程度で、繊維状炭素の長さは球状黒鉛の5～100倍程度、正極活物質の1/10～1倍程度であることが効果的であると判断される。上記のメカニズムは、正極活物質、導電材および結着材からなる正極合材における場合においても同様であると考えられる。そこで、実際に正極合材を集電箔に塗工し、乾燥およびプレスを実施した正極シート電極を作製し、正極合材部の比抵抗を測定した。

【0020】すなわち、正極活物質が86重量%、導電材が7重量%、結着剤が7重量%の固形分比となるように調整した正極合材を、塗工に適した粘度になるようにN-メチル-2-ピロリドンでスラリー状に混練し、乾燥後の正極合材の膜厚が120μmになるように厚さ20μmのアルミ箔に両面塗工した。乾燥後、ロールプレスを行うことによって膜厚を100μmに調整した正極シート電極を作製した。

【0021】上記正極シート電極には、導電材に球状黒鉛のみ、繊維状炭素のみ、および球状黒鉛と繊維状炭素が50:50重量%のブレンド品をそれぞれ用いた3種類を作製し、その比抵抗を測定した。表1に上記3種類の正極シート電極の正極合材部の比抵抗を示す。

【0022】

【表1】

導電材種	比抵抗/Ωcm
球状黒鉛のみ	7.1
繊維状炭素のみ	3.5
球状黒鉛+繊維状炭素	1.7

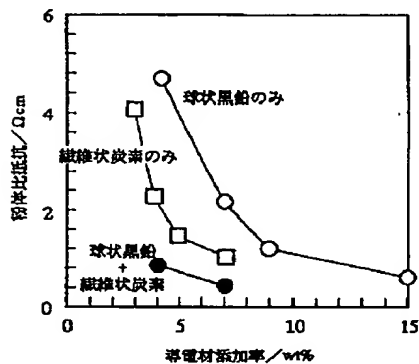
40 正極合材部の比抵抗は、導電材に球状黒鉛のみを用いた場合が7.1Ωcm、繊維状炭素のみを用いた場合が3.5Ωcmであったのに対し、球状黒鉛と繊維状炭素をともに添加した場合には1.7Ωcmで単独の導電材に比べて1/2以下であった。また、球状黒鉛と繊維状炭素をともに添加することによる正極シート電極の比抵抗低減効果は、通常のリチウムイオン二次電池用の正極シート電極の構成であると考えられる、正極合材比率が正極活物質70～90重量%、結着剤5～20重量%、導電材5～20重量%の場合、および正極合材の密度が1.6g/cm<sup>3</sup>～2.5g/cm<sup>3</sup>の範囲において同程

度であった。なお、導電材量が上記の範囲以下では繊維状炭素を添加しても比抵抗が実用化レベル以下には低下せず、上記の範囲以上では繊維状炭素を添加しなくても比抵抗は十分に低減できる。又、正極活物質および結着材については、上記の範囲が実用レベルであることは周知の通りである。このように、正極に添加する導電材として球状黒鉛と繊維状炭素をともに添加することによって正極シート電極の比抵抗を低下させ、高出力電池に適した正極シート電極を得ることができる。

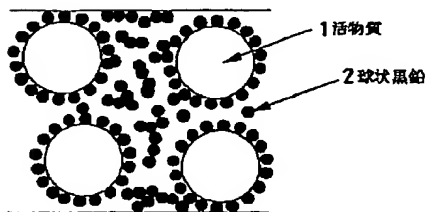
【0023】さらに付随的な効果として、球状黒鉛と繊維状炭素をともに添加した場合には、正極合材部の膨張が抑制される効果も認められた。具体的には、正極シート電極を200℃で10時間アニーリングした場合の膨張率は、球状黒鉛のみの添加の場合約15%、繊維状炭素のみの添加の場合約12%であったのに対し、球状黒鉛と繊維状炭素をともに添加した場合約7%程度であった。膨張を抑制すると一般的にはサイクル劣化が抑制されると言われているので、本発明はその効果についても期待できる。

【0024】

【図1】



【図3】



【発明の効果】本発明にかかる正極は、球状黒鉛と繊維状炭素で構成されている。その結果、正極シート電極に上記のそれぞれの導電材を混合物と同重量、単独で添加した場合に比して、電気抵抗が非常に低い正極シート電極を得ることができる。これは、球状黒鉛が活物質表面を覆って活物質表面の抵抗を低下させ、繊維状炭素が活物質間に配置され活物質間の導電パスを形成に寄与するためである。また、リチウムイオンの拡散が容易となり、電池の負荷特性やパワー密度が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】導電材量と混合粉の比抵抗の関係を示すグラフである。

【図2】導電材量比と混合粉の比抵抗の関係を示すグラフである。

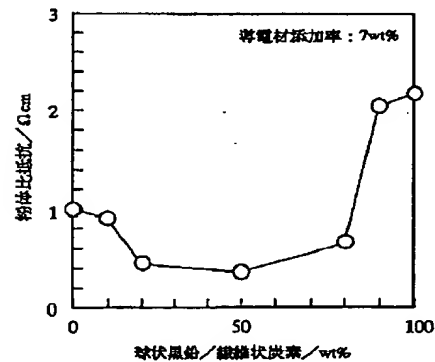
【図3】正極活物質に球状黒鉛を添加した場合の模式説明図である。

【図4】正極活物質に繊維状炭素を添加した場合の模式説明図である。

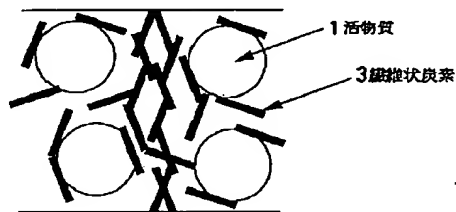
【図5】正極活物質に球状黒鉛と繊維状炭素を添加した場合の模式説明図である。

\*20

【図2】



【図4】



【図5】

